

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2004/015596

25.10.2004

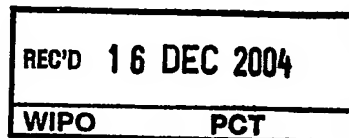
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 4 年   8 月 1 9 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 4 - 2 3 9 3 2 7  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 4 - 2 3 9 3 2 7 ]

出 願 人      J S R 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

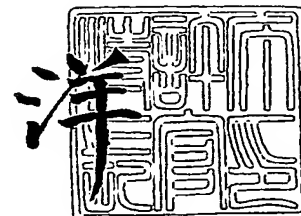


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月   3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 0 6 2 0

【書類名】 特許願  
【整理番号】 WP04774  
【提出日】 平成16年 8月19日  
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿  
【国際特許分類】 C08F 8/42  
C08F210/16  
D08L 23/26

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内  
【氏名】 鼎 健太郎

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内  
【氏名】 田中 実

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内  
【氏名】 早川 俊之

【特許出願人】  
【識別番号】 000004178  
【氏名又は名称】 J S R 株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100088616  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 渡邊 一平  
【電話番号】 03-5820-0535  
【連絡先】 担当

【選任した代理人】  
【識別番号】 100089347  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 木川 幸治

【選任した代理人】  
【識別番号】 100098213  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 樋口 武

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 009689  
【納付金額】 16,000円

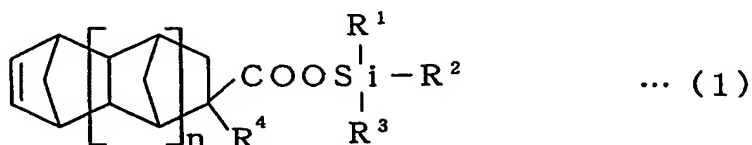
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0305595  
【包括委任状番号】 0305596  
【包括委任状番号】 9901258

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

エチレン、炭素数が 3～10 の  $\alpha$ -オレフィン、及び下記一般式 (1) で表される官能性環状化合物を共重合して得られたオレフィン系ランダム共重合体と、金属化合物とを、動的熱処理するオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法。

## 【化 1】



(一般式 (1) において、 $n$  は 0 又は 1 であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は 1 価の有機基を示す。)

## 【請求項 2】

前記一般式 (1) において、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  が、それぞれ独立して水素原子又は炭素数 1～20 の炭化水素基である請求項 1 に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法。

## 【請求項 3】

前記一般式 (1) において、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  の全てがエチル基、又は  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  の中の 1 つが  $t$ -ブチル基で 2 つがメチル基である請求項 1 又は 2 に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法。

## 【請求項 4】

前記一般式 (1) において、 $R^4$  がメチル基である請求項 1～3 のいずれかに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法。

## 【請求項 5】

前記オレフィン系ランダム共重合体を、前記エチレン 35～94.99 モル%、前記炭素数が 3～10 の  $\alpha$ -オレフィン 5～50 モル%、及び前記一般式 (1) で表される官能性環状化合物 0.01～5 モル%を共重合して生成させ、

前記オレフィン系ランダム共重合体 100 質量部と、前記金属化合物 0.1～20 質量部とを、温度 120～350℃、ずり速度 10～2000 / sec の条件で動的熱処理する請求項 1～4 のいずれかに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法。

## 【請求項 6】

前記オレフィン系ランダム共重合体を、前記エチレン、前記  $\alpha$ -オレフィン及び前記一般式 (1) で表される官能性環状化合物に加えて、更に非共役ジエンを共重合して生成させる請求項 1～5 のいずれかに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法。

## 【請求項 7】

前記オレフィン系ランダム共重合体を、前記エチレン、前記  $\alpha$ -オレフィン及び前記一般式 (1) で表される官能性環状化合物に加えて、更に非共役ジエン 10 モル%以下を共重合して生成させる請求項 6 に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法。

## 【請求項 8】

前記金属化合物が、金属酸化物又は金属水酸化物である請求項 1～7 のいずれかに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法。

## 【請求項 9】

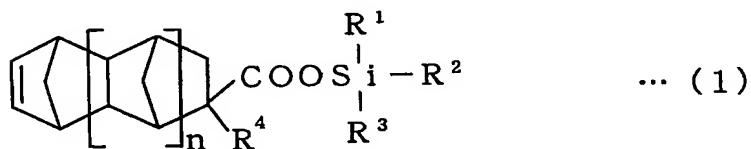
請求項 1～8 のいずれかに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法により得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー。

## 【請求項 10】

エチレン 35～94.99 モル%、炭素数が 3～10 の  $\alpha$ -オレフィン 5～50 モル%、下記一般式 (1) で表される官能性環状化合物 0.01～5 モル%、及び非共役ジエン

0～10モル%を共重合して得られたオレフィン系ランダム共重合体100質量部と、金属化合物0.1～20質量部と、熱可塑性樹脂及びゴムから選ばれた高分子化合物300質量部以下及び／又は軟化剤100質量部以下とを、温度120～350℃、ずり速度10～2000／secの条件で動的熱処理するオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【化2】



(一般式(1)において、nは0又は1であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機基を示す。)

【請求項11】

請求項10に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法により得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】オレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法及びオレフィン系熱可塑性エラストマー

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、オレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法及びオレフィン系熱可塑性エラストマーに関し、更に詳しくはゴム弾性、柔軟性、機械的物性、耐傷付性、耐摩耗性、成形加工性等に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法、及び当該製造方法により得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、オレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、オレフィン系樹脂とオレフィン系共重合ゴムとを混合してなるもの、オレフィン系樹脂とオレフィン系共重合ゴムとを、架橋剤によって部分的に架橋させてなるものなどが知られている。このようなオレフィン系熱可塑性エラストマーは、耐熱性、耐候性、耐寒性および成形加工性に優れ、しかも、比較的安価な材料であることから、特に自動車部品などの分野において、軽量化を主目的とした金属部品の代替材料、部品寿命の向上およびコストダウンを主目的としたRIMウレタン部品の代替材料、加工工程の簡素化、リサイクル性およびコストダウンを主目的とした加硫ゴムの代替材料、或いは部品寿命の向上および地球環境保全を主目的とした軟質ポリ塩化ビニルの代替材料などとして注目されており、当該オレフィン系熱可塑性エラストマーの需要も年々増加している。

## 【0003】

しかしながら、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、耐表面傷付性（耐傷付性）が低いものであるため、耐傷付性が必要とされる成形品、例えばインナーパネル、コンソールボックス等の表皮材の材料としては、不適なものである、という問題がある。

## 【0004】

これに対し、機械的特性及び耐摩耗性が良好で、特に耐傷付性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマーとして、特定の官能基を有する不飽和単量体、エチレン及び特定の $\alpha$ -オレフィン等を共重合してなるオレフィン系ランダム共重合体と、このオレフィン系ランダム共重合体を架橋する金属イオンとよりなるオレフィン系熱可塑性エラストマーが開示されている（特許文献1）。これは、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーと同様のゴム弾性、柔軟性及び成形加工性を有し、しかも、機械的特性及び耐摩耗性が良好で、特に耐傷付性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマーである。

【特許文献1】特開2003-82023号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

上記オレフィン系熱可塑性エラストマーは上述のように優れた性質を有するものであるが、単量体として使用する「特定の官能基を有する不飽和単量体」からオレフィン系ランダム共重合体を製造するときに、マスキング及び脱マスキングを行う必要があるため、その製造が比較的手間のかかるものであった。

## 【0006】

本発明は、上述の従来技術の問題に鑑みなされたものであり、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーと同様のゴム弾性、柔軟性及び成形加工性を有し、しかも、機械的特性及び耐摩耗性が良好で、特に耐傷付性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法であって、重合に使用する単量体からオレフィン系ランダム共重合体を容易に製造することができるオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法、及び、上記オレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法により得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーを提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

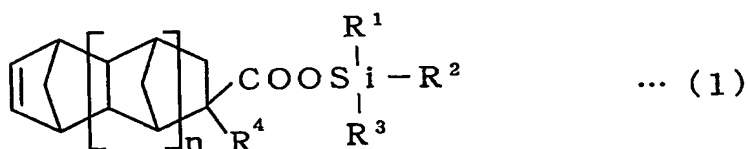
## 【0007】

上記課題を解決するため、本発明によって以下のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法及びオレフィン系熱可塑性エラストマーが提供される。

## 【0008】

[1] エチレン、炭素数が3～10の $\alpha$ -オレフィン、及び下記一般式(1)で表される官能性環状化合物を共重合して得られたオレフィン系ランダム共重合体と、金属化合物とを、動的熱処理するオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法。

## 【化1】



(一般式(1)において、 $n$ は0又は1であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機基を示す。)

## 【0009】

[2] 前記一般式(1)において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ が、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基である[1]に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法。

## 【0010】

[3] 前記一般式(1)において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ の全てがエチル基、又は $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ の中の1つが $t$ -ブチル基で2つがメチル基である[1]又は[2]に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法。

## 【0011】

[4] 前記一般式(1)において、 $\text{R}^4$ がメチル基である[1]～[3]のいずれかに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法。

## 【0012】

[5] 前記オレフィン系ランダム共重合体を、前記エチレン35～94.99モル%、前記炭素数が3～10の $\alpha$ -オレフィン5～50モル%、及び前記一般式(1)で表される官能性環状化合物0.01～5モル%を共重合して生成させ、前記オレフィン系ランダム共重合体100質量部と、前記金属化合物0.1～20質量部とを、温度120～350℃、ずり速度10～2000/secの条件で動的熱処理する[1]～[4]のいずれかに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法。

## 【0013】

[6] 前記オレフィン系ランダム共重合体を、前記エチレン、前記 $\alpha$ -オレフィン及び前記一般式(1)で表される官能性環状化合物に加えて、更に非共役ジエンを共重合して生成させる[1]～[5]のいずれかに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法。

## 【0014】

[7] 前記オレフィン系ランダム共重合体を、前記エチレン、前記 $\alpha$ -オレフィン及び前記一般式(1)で表される官能性環状化合物に加えて、更に非共役ジエン10モル%以下を共重合して生成させる[6]に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法。

## 【0015】

[8] 前記金属化合物が、金属酸化物又は金属水酸化物である[1]～[7]のいずれかに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法。

## 【0016】

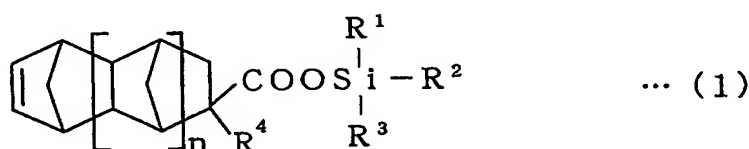
[9] [1]～[8]のいずれかに記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法。

法により得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー。

【0017】

[10] エチレン35～94、99モル%、炭素数が3～10の $\alpha$ -オレフィン5～50モル%、下記一般式(1)で表される官能性環状化合物0.01～5モル%、及び非共役ジエン0～10モル%を共重合して得られたオレフィン系ランダム共重合体100質量部と、金属化合物0.1～20質量部と、熱可塑性樹脂及びゴムから選ばれた高分子化合物300質量部以下及び/又は軟化剤100質量部以下とを、温度120～350℃、ずり速度10～2000/secの条件で動的熱処理するオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【化2】



(一般式(1)において、nは0又は1であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機基を示す。)

【0018】

[11] [10]に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法により得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物。

【発明の効果】

【0019】

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法によれば、エチレン、炭素数が3～10の $\alpha$ -オレフィン、及び特定の官能性環状化合物を共重合して得られたオレフィン系ランダム共重合体と、金属化合物とを、動的熱処理するため、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーと同様のゴム弾性、柔軟性及び成形加工性を有しながら、機械的特性及び耐摩耗性が良好で、特に耐傷付性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマーを得ることができる。そして更に、上記特定の官能性環状化合物として、上記一般式(1)で示される官能性環状化合物を使用したため、当該官能性環状化合物からオレフィン系ランダム共重合体を容易に製造することができ、製造工程を効率化することができる。また、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法で得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーであるため、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーと同様のゴム弾性、柔軟性及び成形加工性を有しながら、機械的特性及び耐摩耗性が良好で、特に耐傷付性に優れたものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

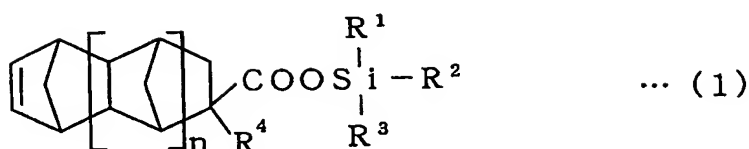
以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、「実施の形態」という。)を具体的に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0021】

本実施の形態のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法は、エチレン、炭素数が3～10の $\alpha$ -オレフィン、及び下記一般式(1)で表される官能性環状化合物を共重合して得られたオレフィン系ランダム共重合体と、金属化合物とを、動的熱処理するオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法である。

【0022】

## 【化3】



(一般式(1)において、 $n$ は0又は1であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機基を示す。)

## 【0023】

(オレフィン系ランダム共重合体)

本実施の形態のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法で使用するオレフィン系ランダム共重合体は、単量体として、エチレンを用いる。エチレンの使用割合は、単量体全体の35～94.99モル%であることが好ましく、より好ましくは40～89.99モル%、特に好ましくは45～84.99モル%である。エチレンの使用割合が35モル%未満である場合には、後述する官能性環状化合物を共重合することが困難となることがある。一方、エチレンの使用割合が94.99モル%を超える場合には、オレフィン系熱可塑性エラストマーとして必要なゴム弾性を得ることが困難となることがある。

## 【0024】

上記オレフィン系ランダム共重合体は、単量体として、炭素数が3～10の $\alpha$ -オレフィン(以下、「特定の $\alpha$ -オレフィン」ということがある。)を用いる。炭素数が10以下の $\alpha$ -オレフィンを用いることにより、当該 $\alpha$ -オレフィンとそれ以外の単量体との共重合性が良好となる。特定の $\alpha$ -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチルペンテン-1, 1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン等を挙げることができる。これらの中では、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく、プロピレン、1-ブテンが更に好ましい。これらの化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

## 【0025】

上記特定の $\alpha$ -オレフィンの使用割合は、単量体全体の5～50モル%であることが好ましく、より好ましくは10～45モル%、特に好ましくは15～40モル%である。特定の $\alpha$ -オレフィンの使用割合が5モル%未満である場合には、オレフィン系熱可塑性エラストマーとして必要なゴム弾性を得ることが困難となることがある。一方、特定の $\alpha$ -オレフィンの使用割合が50モル%を超える場合には、得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーは耐久性が低いものとなることがある。

## 【0026】

上記オレフィン系ランダム共重合体は、単量体として、上記一般式(1)で表される官能性環状化合物を用いる。上記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機基であり、好ましくは水素原子又は炭素数が1～20の炭化水素基である。ここで、炭素数が1～20の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、ブチル基等の脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基などの脂環式炭化水素基、ベンジル基などの芳香族炭化水素基が挙げられる。これらの中でも、 $R^1 \sim R^3$ の全てがエチル基、又は1つがtert-ブチル基(t-ブチル基)で2つがメチル基であることが特に好ましい。また、 $R^4$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機基であり、好ましくは炭素数が1～20の炭化水素基、より好ましくはメチル基である。また、繰返し数 $n$ の値は0又は1であり、好ましくは1である。

## 【0027】

官能性環状化合物の具体例としては、

2-メチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-カルボン酸トリメチルシリル、



2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸トリエチルシリル、  
2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸 t-ブチルジメチルシリル、  
2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸 トリ- n-ブチルシリル、  
2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸 n-ブチルジメチルシリル、  
2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸シクロヘキシルジメチルシリル、  
2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸トリベンジルシリル、  
ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸トリメチルシリル、  
ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸トリエチルシリル、  
ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸 t-ブチルジメチルシリル、  
ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸 トリ- n-ブチルシリル、  
ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸 n-ブチルジメチルシリル、  
ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸シクロヘキシルジメチルシリル、  
ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸トリベンジルシリル、  
2-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸トリメチルシリル、  
2-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸トリエチルシリル、  
2-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸 t-ブチルジメチルシリル、  
2-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸 トリ- n-ブチルシリル、  
2-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸 n-ブチルジメチルシリル、  
2-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸シクロヘキシルジメチルシリル、  
2-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸トリベンジルシリル、  
4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリメチルシリル、  
4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリエチルシリル、  
4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸 t-ブチルジメチルシリル、  
4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸 n-ブチルジメチルシリル、  
4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸シクロヘキシルジメチルシリル、  
4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸アリルジクロロシリル、  
4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸ジアリルクロロシリル、

4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸ビニルジメチルシリル、  
4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸クロロメチルジメチルシリル、  
4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸t-ブチルフェニルクロロシリル、  
4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリベンジルシリル、  
4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸ジメチルシリル、  
テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリメチルシリル、  
テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリエチルシリル、  
テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸t-ブチルジメチルシリル、  
テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸n-ブチルジメチルシリル、  
テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸シクロヘキシルジメチルシリル、  
テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸アリルジクロロシリル、  
テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸ジアリルクロロシリル、  
テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸ビニルジメチルシリル、  
テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸クロロメチルジメチルシリル、  
テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸t-ブチルフェニルクロロシリル、  
テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリベンジルシリル、  
テトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸ジメチルシリル、  
4-エチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリメチルシリル、  
4-エチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸t-ブチルジメチルシリル、  
4-クロロテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリメチルシリル、  
4-クロロテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸t-ブチルジメチルシリル、  
4-メトキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリメチルシリル、  
4-メトキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカ-9-エン-4-カルボン酸t-ブチルジメチルシリル  
等を挙げることができる。これらの官能性環状化合物は単独で又は2種以上を組み合わせで用いることができる。

**【0028】**

これらの中では、官能性環状化合物の重合性及び得られるオレフィン系熱可塑性エラス

トマーの安定性などの観点から、

2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸トリメチルシリル、

2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸トリエチルシリル、

2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸 t-ブチルジメチルシリル、

2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸 トリ-n-ブチルシリル、

2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸 n-ブチルジメチルシリル、

2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸シクロヘキシルジメチルシリル、

2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 5-エン-2-カルボン酸トリベンジルシリル、

4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカー 9-エン-4-カルボン酸トリメチルシリル、

4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカー 9-エン-4-カルボン酸トリエチルシリル、

4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカー 9-エン-4-カルボン酸 t-ブチルジメチルシリル、

4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカー 9-エン-4-カルボン酸 n-ブチルジメチルシリル、

4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカー 9-エン-4-カルボン酸シクロヘキシルジメチルシリル、

4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカー 9-エン-4-カルボン酸トリベンジルシリル

が好ましく、特に好ましいものとしては、

4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカー 9-エン-4-カルボン酸トリメチルシリル、

4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカー 9-エン-4-カルボン酸トリエチルシリル、

4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカー 9-エン-4-カルボン酸 t-ブチルジメチルシリル、

4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカー 9-エン-4-カルボン酸 n-ブチルジメチルシリル、

4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>] ドデカー 9-エン-4-カルボン酸シクロヘキシルジメチルシリル

を挙げることができる。

#### 【0029】

上述した官能性環状化合物は、カルボキシル基を有する環状化合物の当該カルボキシル基がシリル化されて得られた化合物であるため、マスキング及び脱マスキングをすることなく、官能基含有オレフィン系ランダム共重合体が製造でき、得られた官能基含有オレフィン系ランダム共重合体の官能基変換をすることなく、オレフィン系熱可塑性エラストマーを製造することができる。

#### 【0030】

官能性環状化合物の使用割合は、単量体全体の 0.01~5 モル%であることが好ましく、0.01~4 モル%であることが更に好ましい。官能性環状化合物の使用割合が 0.01 モル%未満である場合には、得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーは、架橋密度が低く、機械的強度及び耐熱性が低いものとなることがある。一方、官能性環状化合物

の使用割合が5モル%を超える場合には、得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーは、架橋密度が高くなり、硬度が高く脆いものとなることがある。

#### 【0031】

オレフィン系ランダム共重合体において、上記の必須の単量体以外に、任意の単量体として非共役ジエンを用いることができる。この非共役ジエンの具体例としては、1, 4-ヘキサジエン、1, 6-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン等の直鎖の非環状ジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 7-ジメチル-1, 6-オクタジエン、5, 7-ジメチルオクター-1, 6-ジエン、3, 7-ジメチル-1, 7-オクタジエン、7-メチルオクター-1, 6-ジエン、ジヒドロミルセン等の分岐連鎖の非環状ジエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2, 5-ジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン等の脂環式ジエン等を挙げることができる。これらの化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。また、上記の非共役ジエンのうち好ましいものとしては、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等を挙げることができる。非共役ジエンの使用割合は、全単量体成分の0~10モル%であることが好ましい。この共役ジエンの使用割合が10モル%を超える場合には、得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーは耐久性が低いものとなることがある。

#### 【0032】

本実施の形態のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法において使用する、オレフィン系ランダム共重合体は、上述の、エチレン、炭素数が3~10の $\alpha$ -オレフィン、及び上記一般式(1)で表される官能性環状化合物を付加重合処理することにより得られる。付加重合処理は、窒素又はアルゴン等の不活性雰囲気下で、反応容器内にエチレン、炭素数が3~10の $\alpha$ -オレフィン、官能性環状化合物及び必要に応じて用いられる共役ジエンを供給し、適宜の溶媒又は希釈剤の存在下で、反応系の温度が0~150℃となる条件下で行うことが好ましい。反応系の温度は、10~100℃であることが更に好ましい。

#### 【0033】

付加重合処理を行うための触媒としては、官能性環状化合物と、エチレンと、 $\alpha$ -オレフィンと、必要に応じて用いられる非共役ポリエンとの共重合反応において、各単量体由来する構造単位が比較的ランダムに配列された共重合体得られるオレフィン系共重合触媒を用いることが好ましい。このようなオレフィン系共重合触媒としては、遷移金属化合物、好ましくは周期表第4族及び第5族から選ばれた金属の化合物と、有機アルミニウム化合物とからなるものを用いることが好ましく、具体的な触媒系としては、以下のものを挙げることができる。

#### 【0034】

(1) 炭化水素化合物に可溶なバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系であって、バナジウム化合物及び有機アルミニウム化合物のいずれか一方又は両方に塩素原子を少なくとも1つ含むものを挙げることができる。ここで、バナジウム化合物としては、下記一般式(2-1)で表される化合物、 $VC l_4$ 、 $VO(acac)_2$ 、 $V(acac)_3$ (ここで、「acac」は、アセチルアセトナト基を示す。)、下記一般式(2-2)で表される化合物などを用いることができる。

#### 【0035】

一般式(2-1):  $O=VC l_k(OR^{11})_{3-k}$

(式中、 $R^{11}$ はエチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などの炭化水素基を示す。 $k$ は0~3の整数を示す。)

一般式(2-2):  $VC l_3 \cdot mZ$

(式中、 $Z$ は、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、2-メトキシメチル-テトラヒドロフラン、ジメチルピリジンなどの炭化水素化合物に可溶な錯体を形成

し得るルイス塩基を示す。mは2～3の整数である。)

#### 【0036】

有機アルミニウム化合物としては、下記一般式(2-3)で表されるトリアルキルアルミニウム化合物、下記一般式(2-4)又は下記一般式(2-5)で表される水素化アルキルアルミニウム、下記一般式(2-6)、下記一般式(2-7)又は一般式(2-8)で表される塩素化アルキルアルミニウム、下記一般式(2-9)又は下記一般式(2-10)で表されるアルコキシ又はフェノキシ置換有機アルミニウム、水と上記トリアルキルアルミニウム化合物との反応によって得られるメチルアルモキサン(MAO)、エチルアルモキサン、ブチルアルモキサンなどを用いることができる。

#### 【0037】

一般式(2-3):  $AlR^{12}_3$ 、

一般式(2-4):  $HA l R^{12}_2$ 、

一般式(2-5):  $H_2 A l R^{12}$ 、

一般式(2-6):  $R^{12} A l C l_2$ 、

一般式(2-7):  $R^{12}_3 A l_2 C l_3$ 、

一般式(2-8):  $R^{12}_2 A l C l$ 、

一般式(2-9):  $R^{12}_2 A l (OR^{13})$ 、

一般式(2-10):  $R^{12} A l (OR^{13})_2$

(一般式(2-3)～一般式(2-10)において、 $R^{12}$ は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などの炭化水素基を示す。 $R^{13}$ は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、フェニル基、トリルキシリル基、2,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル基、4-メチル-2,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル基又は2,6-ジメチルフェニル基、4-メチル-2,6-ジメチルフェニル基を示す。)

#### 【0038】

また、この触媒系においては、上記のバナジウム化合物及び有機アルミニウム化合物に、更に有機酸若しくは無機酸のエステル、エーテル、アミン、ケトン、アルコキシシランなどの含酸素若しくは含窒素電子供与体を添加することができる。

#### 【0039】

(2) シリカ又は塩化マグネシウムよりなる担体上に担持されたハロゲン化チタニウム又はハロゲン化ジルコニウムと、有機アルミニウム化合物とからなる触媒系を挙げることができる。ここで、ハロゲン化チタニウム又はハロゲン化ジルコニウムとしては、四塩化チタニウム、四臭化チタニウム、四塩化ジルコニウムなどを用いることができる。有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、メチルアルモキサンなどを用いることができる。また、この触媒系においては、上記の化合物に、更にジオクチルフタレート、テトラアルコキシシラン、ジフェニルジメトキシシランなどを添加することができる。

#### 【0040】

(3) 配位子として、水素、アルキル基及びアリル基から選ばれた置換基を有するシクロペンタジエニル基又はインデニル基を1つ又は2つ有する、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムから選ばれた金属の遷移金属化合物と、メチルアルモキサンを少なくとも50モル%含有する有機アルミニウム化合物とからなる触媒系を挙げることができる。

#### 【0041】

上記遷移金属化合物の具体例としては、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジエチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロライド、エチレンビス(シクロペンタジエニル)ジウコニウムジクロライド、エチレンビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロライド、メチレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジフェニルジルコニウム、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(

4-メチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス (2, 3-ジメチル-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルメチル (フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチル (フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリルビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス (2-メチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルチタニウム、ビス (シクロペンタジエニル) メチルチタニウムモノクロライド、エチレンビス (インデニル) チタニウムジクロライド、エチレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル) チタニウムジクロライド、メチレンビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロライド、 $\eta^1:\eta^5$ -[(tert-butyl)amido]ジメチルシリル (2, 3, 4, 5-テトラメチル-1-シクロペンタジエニル) チタニウムジクロライドなどを挙げることができる。

#### 【0042】

(4) ビスアルキル置換又はN-アルキル置換サリチルアルドイミンを配位子とする周期表第4族遷移金属錯体とメチルアルモキサン (MAO) とからなる触媒系。

#### 【0043】

付加重合処理を行うための溶媒又は希釈剤としては、例えば脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類及びこれらのハロゲン化物を用いることができる。具体的には、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-ブテン、2-メチル-2-ブテン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどが挙げられる。これら溶媒又は希釈剤は、蒸留処理又は吸着処理によって水分濃度が20ppm以下となった状態で用いることが好ましい。

#### 【0044】

このような付加重合処理において、得られる特定の付加共重合体の分子量の調節は、分子量調節剤の添加、重合触媒の量の調整、重合温度の制御、重合体への添加率の調整などの方法によって行うことができる。分子量調節剤としては、水素、ジエチル亜鉛、水素化ジイソブチルアルミニウムなどを用いることができる。また、付加重合処理を行うための反応器は、バッチ式及び連続式のいずれであってもよい。連続式の反応器としては、チューブ型反応器、塔型反応器、槽型反応器などを用いることができる。

#### 【0045】

オレフィン系ランダム共重合体は、上記付加重合処理後の重合溶液に水蒸気を吹き込むことにより、溶媒の除去処理を行った後、得られるスラリーから固形物を分離し、更にスクリーンタイプの絞り機、押出機、加熱ロールなどを用いて脱水・乾燥することによって得られる。或いは、上記重合溶液を加熱することによって濃縮し、その後、ベント付き押出機を用いて乾燥処理することによって得られる。また、必要に応じて、上記重合溶液に対して重合触媒残さの分離・除去処理を行うことができる。このような分離・除去処理の具体的な方法としては、シリカ、アルミナ、ケイソウ土などが充填された吸着カラムに通過させる方法、重合溶液に、水、アルコールなどを多量に添加して洗浄する方法を利用することができる。

#### 【0046】

このようにして得られるオレフィン系ランダム共重合体は、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算重量平均分子量が1,000~3,000,000であることが好ましく、より好ましくは3,000~1,000,000、特に好ましくは5,000~700,000である。また、オレフィン系ランダム共重合体のガラス転移温度は、-90~50℃、特に-70~10℃であることが好ましく、これにより、十分な弾性を有するオレフィン系熱可塑性エラストマーが得られる。ここで、ガラス転移温度は、走査型示差熱分析計 (DSC) により

測定することができる。

【0047】

また、上記オレフィン系ランダム共重合体には、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を含有させることができる。

【0048】

酸化防止剤としては、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2-チオ-ジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド、3, 5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-4-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどのフェノール系又はヒドロキノン系酸化防止剤、トリス(4-メトキシ-3, 5-ジフェニル)フォスファイト、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイトなどのリン系酸化防止剤を用いることができる。これらの酸化防止剤を1種単独で又は2種以上を組み合わせることで添加することにより、オレフィン系ランダム共重合体の酸化安定性を向上することができる。

【0049】

また、紫外線吸収剤としては、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-[(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]]、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤を用いることができる。これらの紫外線吸収剤を1種単独で又は2種以上組み合わせることで添加することにより、オレフィン系ランダム共重合体の耐光性を向上することができる。

【0050】

また、その他の添加剤としては、滑剤を用いることができ、この滑剤を添加することにより、オレフィン系ランダム共重合体の加工性を向上させることができる。

【0051】

本実施の形態のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法においては、上述のようにして得られたオレフィン系ランダム共重合体と金属化合物とを混合して動的熱処理することにより、オレフィン系熱可塑性エラストマーを得ることができる。

【0052】

(金属化合物)

上記金属化合物としては、金属酸化物、金属水酸化物、金属塩及び金属錯体などを用いることができる。金属酸化物の具体例としては、CuO、MgO、BaO、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO、CaO、TiO<sub>2</sub>などが挙げられる。また、金属水酸化物の具体例としては、LiOH、NaOH、KOH、Cu(OH)<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O(OH)<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、Mg<sub>2</sub>O(OH)<sub>2</sub>、Ba(OH)<sub>2</sub>、Zn(OH)<sub>2</sub>、Sn(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>などが挙げられる。これらの金属化合物は、オレフィン系ランダム共重合体に対する分散性を高めるために、シランカップリング剤や高級脂肪酸で処理されたものであってもよい。これらの金属化合物は、1種単独で、又は2種以上組み合わせることで使用するこ

ができる。

#### 【0053】

金属化合物の使用割合は、オレフィン系ランダム共重合体100質量部に対し、通常0.1～20質量部、好ましくは0.2～15質量部、特に0.5～5質量部である。この割合が0.1質量部未満である場合には、得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーは、架橋密度が低く、機械的強度及び耐熱性が低いものとなることがある。一方、この割合が20質量部を超える場合には、得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーは、架橋密度が高くなり、硬度が高く脆いものとなることがある。

#### 【0054】

上記金属化合物は、オレフィン系ランダム共重合体と混合され、動的熱処理されることにより、金属イオンを発生させ、オレフィン系ランダム共重合体を架橋することになる。ここで、オレフィン系ランダム共重合体を架橋するための金属イオンとしては、リチウム、カリウム、ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、セシウム、ストロンチウム、ルビジウム、チタン、亜鉛、銅、鉄、錫、鉛などの周期表第Ⅰ～ⅤⅢ族の金属のイオンを挙げることができる。これらの中では、カリウム、ナトリウム、アルミニウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、鉄、カルシウム、チタン、鉛の金属イオンが好ましい。従って、上述した金属化合物としては、これらの金属イオンを発生させることができれば、上述した具体例に限定されるものではない。

#### 【0055】

更に、オレフィン系ランダム共重合体に対する金属化合物の混和性及び得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーの耐熱性を向上させるために、金属化合物以外に、活性剤としてカルボン酸の金属塩を添加することができる。カルボン酸の金属塩としては、1価のカルボン酸の金属塩を用いることが好ましく、当該カルボン酸が炭素数3～23のものであることが更に好ましい。かかるカルボン酸の具体例としては、プロピオン酸、アクリル酸、酪酸、メタクリル酸、吉草酸、ヘキサン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、デカン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸、ナフテン酸、安息香酸などが挙げられる。また、活性剤として用いられる金属塩における金属成分としては、上述した、オレフィン系ランダム共重合体を架橋する金属イオンとして例示したものから選択して用いることができるが、上記金属化合物が有する金属と同種の金属成分を有する金属塩を用いることが好ましい。

#### 【0056】

活性剤として用いられる金属塩の使用割合は、オレフィン系ランダム共重合体100質量部に対し、通常0.3～20質量部、好ましくは1～15質量部である。この割合が0.3質量部未満である場合には、活性剤を用いることによる効果が十分に発揮されないことがあり、一方、この割合が20質量部を超える場合には、得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーの耐油性及び機械的強度が低下することがある。

#### 【0057】

上記の金属化合物、オレフィン系ランダム共重合体及び必要に応じて用いられる活性剤を混合する方法としては、各成分の溶液又は分散液を調製し、これらを混合する方法、一般的に使用される溶融混練装置を用いる方法など、種々の方法を利用することができるが、安定した特性を有するオレフィン系熱可塑性エラストマーが得られる点で、加熱下に混合する方法が好ましく、具体的には、下記(I)の方法が特に好ましい。

#### 【0058】

(I) オレフィン系ランダム共重合体と、金属化合物と、必要に応じて用いられる活性剤とを混合し、得られた混合物に対して動的熱処理を施す方法。

#### 【0059】

上記(I)の方法において、「動的熱処理」とは、剪断力を加える処理及び加熱処理の両方を行う処理をいう。このような動的熱処理は、例えば、溶融混練装置を用いて行うことができる。この溶融混練装置は、バッチ式のものであっても連続式のものであってもよい。溶融混練装置の具体例としては、開放型のミキシングロール、非開放型のバンバリー



ミキサー、ニーダー等のバッチ式溶融混練装置、一軸押出機、同方向回転型連続式二軸押出機、異方向回転型連続式二軸押出機等の連続式溶融混練装置を挙げることができる。具体的方法としては、下記の (I-1) 及び (I-2) の方法を挙げることができる。

#### 【0060】

(I-1) オレフィン系ランダム共重合体と、金属化合物と、必要に応じて用いられる活性剤とを含有する混合物に対し、二軸押出機によって連続的に剪断発熱による動的熱処理を施すことにより、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーが得られる。

(I-2) オレフィン系ランダム共重合体と、金属化合物と、必要に応じて用いられる活性剤とを含有する混合物に対し、バッチ式ニーダーによって剪断発熱による動的熱処理を施すことにより、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーが得られる。

#### 【0061】

動的熱処理における処理条件は、オレフィン系ランダム共重合体の融点、金属化合物の種類、溶融混練装置の種類などによって異なるが、処理温度は好ましくは  $120 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは  $150 \sim 290^{\circ}\text{C}$  であり、処理時間は好ましくは 20 秒間  $\sim$  320 分間、更に好ましくは 30 秒間  $\sim$  25 分間である。また、混合物に加える剪断力は、ずり速度で好ましくは  $10 \sim 2000 / \text{sec}$ 、更に好ましくは  $100 \sim 1000 / \text{sec}$  である。

#### 【0062】

このようにして、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法により得られた、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、温度が  $230^{\circ}\text{C}$  で荷重が  $10 \text{ kg}$  の条件で測定されたメルトフローレート (MFR) が好ましくは  $0.5 \text{ g} / 10 \text{ min}$  以上、更に好ましくは  $1 \text{ g} / 10 \text{ min}$  以上であり、永久伸びが好ましくは 30 % 以下、更に好ましくは 20 % 以下であるため、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーと同様のゴム弾性及び成形加工性を有すると共に、良好な柔軟性、機械的強度及び耐摩耗性を有し、特に耐傷付性に優れたものである。

#### 【0063】

また、上記 (I) の方法以外にも、以下に示す (II) の方法で、オレフィン系熱可塑性エラストマーを製造することができる。

#### 【0064】

(II) 適宜の溶媒中にオレフィン系ランダム共重合体を溶解した溶液と、適宜の溶媒中に金属化合物及び必要に応じて用いられる活性剤を溶解又は分散した溶液又は分散液とを、加熱下に混合し、その後、得られた混合液から溶媒を除去する方法。

#### 【0065】

上記 (II) の方法に用いられる溶媒としては、特に限定されないが、オレフィン系ランダム共重合体が容易に溶解する点で、例えば脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類及びこれらのハロゲン化物を用いることが好ましく、その具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-ブタン、2-メチル-2-ブタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどを挙げることができる。また、用いられる金属化合物及び活性剤の上記溶媒に対する溶解性が低い場合には、金属化合物及び活性剤を溶媒中にけん濁状態で分散した分散液を調製してもよく、また、金属化合物及び活性剤を溶解するために他の溶媒や添加剤を加えてもよい。溶液におけるオレフィン系ランダム共重合体の割合は、0.1  $\sim$  60 質量%であることが好ましく、より好ましくは 0.2  $\sim$  50 質量%である。溶液又は分散液中における金属化合物及び活性剤の割合は、両者の合計で 0.01  $\sim$  60 質量%であることが好ましく、より好ましくは 0.05  $\sim$  50 質量%である。溶液又は分散液の混合は、一般的に用いられる溶液攪拌装置によって行うことができ、混合する際の温度は、 $20^{\circ}\text{C}$  以上であることが好ましく、より好ましくは  $30^{\circ}\text{C}$  以上である。また、溶液又は分散液を混合する際には、金属架橋反応を促進するために、適宜の触媒を加えてもよい。このようにして得られる混合液から、加熱、減圧、水蒸気蒸留などの周知の方法により溶媒を除去することにより、本発明の

オレフィン系熱可塑性エラストマーが得られる。また、この混合液を適宜の基体上に流延した後、溶媒を除去することにより、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーをフィルムとして得ることもできる。

#### 【0066】

次に本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法の実施の形態について説明する。上記本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーと、熱可塑性樹脂及びゴムから選ばれた高分子化合物（以下、「特定の高分子化合物」ということがある。）とを混合することにより、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。特定の高分子化合物として用いられる熱可塑性樹脂及びゴムとしては、上記オレフィン系ランダム共重合体以外のものであれば、特に限定されず種々のものを用いることができ、その具体例としては、ポリエチレン及びその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン、エチレン酢ビ共重合体、エチレンアクリレート、エチレンアクリル酸共重合体、ポリプロピレン及びその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン、塩素化ポリプロピレン、4-メチルペンテン-1樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム及びその無水マレイン酸グラフト重合体、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンゴム及びその水添物、スチレン・ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ブタジエンゴム及びその水添物、ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、イソpreneゴム及びその水添物、イソpreneゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、スチレン・イソpreneゴム及びその水添物、スチレン・イソpreneゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ニトリルゴム及びその水添物、アクリルゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ブチルゴム、天然ゴムが挙げられ、特にポリエチレン及びポリプロピレンが好ましい。これらの高分子化合物は、1種単独で又は2種以上組み合わせて特定の高分子化合物として用いることができる。特定の高分子化合物の使用割合は、オレフィン系熱可塑性エラストマーを構成するオレフィン系ランダム共重合体100質量部に対し、300質量部以下、好ましくは1~200質量部である。

#### 【0067】

また、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーに、特定の軟化剤を添加して、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物とすることができる。上記特定の軟化剤は、オレフィン系熱可塑性エラストマーを構成するオレフィン系ランダム共重合体を得るための単量体溶液中に添加されてもよく、また、オレフィン系熱可塑性エラストマーを製造する際に又は製造後に添加されてもよい。上記特定の軟化剤は、通常用いられるゴム用軟化剤であれば特に限定されず、例えば、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系の鉱物油系炭化水素、及び、ポリブテン系、ポリブタジエン系等の低分子量の炭化水素等が挙げられる。これらの中では、鉱物油系炭化水素が好ましく、また、重量平均分子量で300~2,000、特には500~1,500の分子量を有するものが好ましい。鉱物油系炭化水素からなるゴム用軟化剤は、一般に、芳香族系炭化水素、ナフテン系炭化水素及びパラフィン系炭化水素の三者の混合物であって、パラフィン炭化水素の炭素数が全炭素数中の50%以上を占めるものがパラフィン系オイル、ナフテン系炭化水素の炭素数が全炭素数中の30~45%のものがナフテン系オイル、芳香族系炭化水素の炭素数が全炭素数中の30%以上のものが芳香族系オイルとして、それぞれ分類されている。本発明においては、パラフィン系のものが好ましく、特に水添パラフィン系のものが好ましい。また、鉱物油系炭化水素は、40℃の動粘度が20~800 cSt、特には50~600 cStであるものが好ましく、また、流動点が-40~0℃、特には-30~0℃であるものが好ましい。上記特定の軟化剤の使用割合は、オレフィン系熱可塑性エラストマーを構成する特定の官能基含有共重合体100質量部に対し、100質量部以下、好ましくは1~67質量部である。

#### 【0068】

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、上記のオレフィン系熱可塑性エ

ラストマーに、特定の高分子化合物及び／又は特定の軟化剤を添加して加熱混合することによって製造することもできるが、下記（III）の方法で製造することが特に好ましい。

【0069】

（III）オレフィン系ランダム共重合体と、金属化合物と、必要に応じて用いられる活性剤と、特定の高分子化合物及び／又は特定の軟化剤とを混合し、得られた混合物に対して動的熱処理を施す方法。

【0070】

この（III）の方法における動的熱処理の処理条件は、オレフィン系ランダム共重合体の融点、金属化合物の種類、特定の高分子化合物の融点、溶融混練装置の種類などによって異なるが、処理温度は好ましくは120～350℃、更に好ましくは150～290℃であり、処理時間は好ましくは20秒間～320分間、更に好ましくは30秒間～25分間である。また、混合物に加える剪断力は、ずり速度で好ましくは10～2000/sec、更に好ましくは100～1000/secである。

【0071】

このようにして、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法により得られる本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、温度が230℃で荷重が10kgの条件で測定されたメルトフローレート（MFR）が好ましくは0.5g/10min以上、更に好ましくは1g/10min以上であり、永久伸びが好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下であり、デュロメータA硬度が好ましくは96以下、更に好ましくは90以下である。そのため、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物の製造方法により得られる本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物と同様のゴム弾性、柔軟性及び成形加工性を有すると共に、良好な機械的強度及び耐摩耗性を有し、特に耐傷付性に優れたものである。

【0072】

また、上記（III）の方法以外にも、以下に示す（IV）の方法で、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物を製造することができる。

【0073】

（IV）適宜の溶媒中にオレフィン系ランダム共重合体を溶解した溶液と、適宜の溶媒中に金属化合物及び必要に応じて用いられる活性剤を溶解又は分散した溶液又は分散液と、特定の高分子化合物及び／又は特定の軟化剤を溶解又は分散した溶液又は分散液とを、加熱下に混合し、その後、得られた混合液から溶媒を除去する方法。

【0074】

この（IV）の方法に用いられる溶媒としては、特に限定されないが、オレフィン系ランダム共重合体が容易に溶解する点で、例えば脂肪族炭化水素類、脂環式炭化水素類、芳香族炭化水素類及びこれらのハロゲン化物を用いることが好ましく、その具体例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-ブタン、2-メチル-2-ブタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタンなどを挙げることができる。また、用いられる金属化合物及び活性剤の上記溶媒に対する溶解性が低い場合には、金属化合物及び活性剤を溶媒中にけん濁状態で分散した分散液を調製してもよく、また、金属化合物及び活性剤を溶解するために他の溶媒や添加剤を加えてもよい。特定の高分子化合物及び特定の軟化材の上記溶媒に対する溶解性が低い場合には、溶媒中にけん濁状態で分散させてもよく、特定の高分子化合物及び特定の軟化材を溶解するために他の溶媒や添加剤を加えてもよく、又は、溶媒を除去した後に特定の高分子化合物及び特定の軟化材を添加して、これを動的熱処理してもよい。溶液又は分散液の混合は、一般的に用いられる溶液攪拌装置によって行うことができ、混合する際の温度は、20℃以上であることが好ましく、より好ましくは30℃以上である。また、溶液又は分散液を混合する際には、金属架橋反応を促進するために、適宜の触媒を加えてもよい。このようにして得られる

混合液から、加熱、減圧、水蒸気蒸留などの周知の方法により溶媒を除去することにより、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物が得られる。また、この混合液を適宜の基体上に流延した後、溶媒を除去することにより、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物をフィルムとして得ることもできる。

#### 【0075】

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物には、必要に応じて各種添加剤、例えば滑剤、老化防止剤、熱安定剤、耐候剤、金属不活性剤、紫外線吸収剤、光安定剤、銅害防止剤などの安定剤、防菌・防かび剤、分散剤、可塑剤、結晶核剤、難燃剤、粘着付与剤、発泡助剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの着色剤、フェライトなどの金属粉末、ガラス繊維、金属繊維などの無機繊維、炭素繊維、アラミド繊維などの有機繊維、複合繊維、チタン酸カリウムウイスキーなどの無機ウイスキー、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラスフレーク、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、ハイドロタルサイト、カオリン、けい藻土、グラファイト、軽石、エゴ粉、コットンフロック、コルク粉、硫酸バリウム、フッ素樹脂、ポリマービーズなどの充填剤又はこれらの混合物、ポリオレフィンワックス、セルロースパウダー、ゴム粉、木粉などの充填剤、低分子量ポリマーなどを配合して用いることができる。

#### 【0076】

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー及びその組成物によれば、オレフィン系ランダム共重合体が金属イオンによって架橋されているため、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成形、真空成形、積層成形、カレンダー成形等の熔融成形による加工が容易であり、ゴム弾性、柔軟性及び機械的物性に優れた熱可塑性エラストマー成形品を得ることができる。また、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー及びその組成物よりなる成形品は、通常のオレフィン系加硫ゴム成形品やオレフィン系熱可塑性エラストマー成形品に接合して或いは多層化して用いることもできる。本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー及びその組成物は、優れたゴム弾性、柔軟性、成形加工性及び耐傷付性を有することから、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーが使用されている自動車のバンパー、外装用モール、ウィンドシール用ガスケット、ドアシール用ガスケット、トランクシール用ガスケット、ルーフサイドレール、エンブレム、インナーパネル、ドアトリム、コンソールボックス等の内外装表皮材、ウエザーストリップ等、耐傷付性の必要とされるレザーシート、航空機・船舶用のシール材及び内外装表皮材等、土木・建築用のシール材、内外装表皮材或いは防水シート材等、一般機械・装置用のシール材等、弱電部品のパッキン、表皮、或いはハウジング等、情報機器用ロール、クリーニングブレード、電子部品用フィルム、シール材、写真などの画像保護膜、建材用化粧フィルム、医療用機器部品、電線、日用雑貨品、スポーツ用品等の一般加工品にも幅広く利用することができる。

#### 【実施例】

##### 【0077】

次に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

##### 【0078】

(オレフィン系ランダム共重合体 (A))

十分に窒素置換した300mL三口フラスコ内に、4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸32.8g(150mmol)、乾燥テトラヒドロフラン200mL及び乾燥ピリジン13.1g(165mmol)を入れ、この反応系に、温度0℃にてトリエチルクロロシラン24.9g(165mmol)をゆっくり滴下し、滴下終了後、室温にて5時間攪拌した。次いで、反応液をろ過し、ろ液を濃縮した後、n-ヘキサン100mLを加えて1時間攪拌し、その後、この溶液をろ過した。次いで、ろ液を濃縮し、143~147℃、1.5mmHgの条件で減圧蒸留することにより、4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリエチルシリルを得た。

##### 【0079】

窒素置換した2 Lセパラブルフラスコ内に、溶媒としてヘキサン1000 mLと、4-メチルテトラシクロ[6.2.1.<sup>1,3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリエチルシリルの1.0 mol/Lヘキサン溶液3.5 mLと、5-エチリデン-2-ノルボルネン2 mLとを入れ、20℃にてエチレン(供給量:5.0 L/min)/プロピレン(供給量:4.5 L/min)/水素(供給量:0.6 L/min)混合ガスを連続的に供給し、5分後に2 Lセパラブルフラスコ内にVOCl<sub>3</sub>の0.32 mol/Lヘキサン溶液3.66 mLを加え、更に5分後に2 Lセパラブルフラスコ内にAl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>の0.41 mol/Lヘキサン溶液20.7 mLを添加し、単量体の付加重合処理を開始した。25℃で10分間の条件で付加重合処理を行った後、反応系に酢酸4.8 mLを加えて重合反応を停止した。

#### 【0080】

得られた重合溶液を水500 mLで洗浄した後、多量のメタノール中に注ぐことにより、共重合体を析出させ、これを真空乾燥することにより、白色のオレフィン系ランダム共重合体(A)21.1 gを得た。

#### 【0081】

このオレフィン系ランダム共重合体を分析したところ、エチレンに由来する構造単位の含有割合が73.18モル%、プロピレンに由来する構造単位の含有割合が25.50モル%、5-エチリデン-2-ノルボルネンに由来する構造単位の含有割合が0.94モル%、4-メチルテトラシクロ[6.2.1.<sup>1,3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリエチルシリルに由来する構造単位の含有割合が0.38モル%であった。また、o-ジクロロベンゼンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は25.5×10<sup>4</sup>であった。得られたオレフィン系ランダム共重合体の赤外吸収スペクトルを図1に示す。

#### 【0082】

(オレフィン系ランダム共重合体(B))

4-メチルテトラシクロ[6.2.1.<sup>1,3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸トリエチルシリルを、4-メチルテトラシクロ[6.2.1.<sup>1,3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸tert-ブチルジメチルシリルに代えた以外は、上記オレフィン系ランダム共重合体(A)の場合と同様にして、白色のオレフィン系ランダム共重合体(B)17.7 gを得た。

#### 【0083】

このオレフィン系ランダム共重合体を分析したところ、エチレンに由来する構造単位の含有割合が74.36モル%、プロピレンに由来する構造単位の含有割合が22.95モル%、5-エチリデン-2-ノルボルネンに由来する構造単位の含有割合が2.30モル%、4-メチルテトラシクロ[6.2.1.<sup>1,3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸tert-ブチルジメチルシリルに由来する構造単位の含有割合が0.39モル%であった。また、o-ジクロロベンゼンを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は22.2×10<sup>4</sup>であった。

#### 【0084】

(金属化合物)

金属化合物:酸化亜鉛(堺化学工業社製、商品名「ナノファインW-1」、平均粒子径0.01 μm)

#### 【0085】

(添加剤)

活性剤:ステアリン酸亜鉛(堺化学工業社製、商品名「SZ-2000」)

老化防止剤:2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート(住友化学工業社製、商品名「Sumilizer GS」)

耐候剤:ヒンダードアミン系耐候剤(旭電化工業社製、商品名「アデカスタブLA-5

02」)

顔料: カーボンブラック 40 質量%含有のポリエチレン系マスターバッチ (大日本インキ化学工業社製、商品名「ペオニーブラック F-30940MM」)

【0086】

(実施例 1)

特定の官能基含有共重合体 (A) 100 質量部、金属化合物 1.4 質量部、活性剤 4.8 質量部、老化防止剤 0.2 質量部、耐候剤 0.3 質量部および顔料 1.25 質量部を、それぞれ 230℃ に加熱した 10 L 双腕型加圧ニーダー (モリヤマ社製) に投入し、40 rpm で 20 分間混練りした (ずり速度  $200\text{ s}^{-1}$ )。その後、得られた溶融状態の塊状の混練物を、180℃、40 rpm に設定したフィーダールーダー (モリヤマ社製) によって、ペレット化したアイオノマーを得た。得られたアイオノマーのペレットを、電熱加圧プレス成形機 (関西ロール社製) によって、金型温度が 180℃、加圧加熱時間が 10 分間、加圧冷却時間が 5 分間の条件でプレス成形することにより、12 cm × 12 cm × 0.2 cm の成形シートを得た。

【0087】

[オレフィン系熱可塑性エラストマーの評価]

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーについて、流動性の指標として、JIS K 7210 に準拠し、温度 230℃、荷重 10 kg の条件でメルトフローレート (MFR) を測定した。結果を下記表 1 に示す。また、得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーの成形シートを用いて、柔軟性の指標としてデュロメータ A 硬度、ゴム弾性の指標として永久伸び、機械的強度として引張破断強度及び引張破断伸び、耐摩耗性並びに比重を下記方法により測定すると共に、下記の耐傷付性試験 1 及び耐傷付性試験 2 を行った。結果を表 1 に示す。

【0088】

- (1) 硬度: JIS-K 6253 に準拠して測定した。
- (2) 永久伸び: JIS-K 6262 に準拠して測定した。
- (3) 引張破断強度及び引張破断伸び: JIS-K 6251 に準拠して測定した。
- (4) 耐摩耗性: JIS-K 6264 に準拠して DIN 摩耗試験を行い、摩耗容積および摩耗抵抗指数を測定した。
- (5) 比重: JIS-K 7112 に準拠して測定した。
- (6) 耐傷付性試験 1: 東洋精機製作所社製のテーバースクラッチテスターを用い、10 g の荷重を掛けた金属爪を成形シート表面上に走査させた。この操作を荷重を 10 g ずつ増加させながら成形シートの表面に傷が付くまで繰り返し、当該成形シートの表面に傷が付いたときの荷重の値を記録した。この試験においては、記録された荷重の値が大きいもの程、耐傷付性に優れていることになる。
- (7) 耐傷付性試験 2: 親指の爪によって成形シートの表面を擦り、その傷付き度合いを下記の基準に従い目視により判定した (1 及び 2 が合格水準である。)  
1; 全く傷が付かない, 2; うっすらと傷が付くが直ちに復元して傷がなくなる, 3; うっすらと傷が付く, 4; 深い傷が付く

【0089】

(実施例 2)

オレフィン系ランダム共重合体 (A) の代わりにオレフィン系ランダム共重合体 (B) を使用した以外は、実施例 1 の場合と同様にして、ペレット化したオレフィン系熱可塑性エラストマーを製造し、オレフィン系熱可塑性エラストマーの成形シートを作製した。得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー及びその成形シートについて、上記オレフィン系熱可塑性エラストマーの評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0090】

(比較例 1)

金属化合物及び活性剤を使用しなかった以外は、実施例 2 の場合と同様にして、ペレット化したオレフィン系熱可塑性エラストマーを製造し、オレフィン系熱可塑性エラストマ

一の成形シートを作製した。得られたオレフィン系熱可塑性エラストマー及びその成形シートについて、上記オレフィン系熱可塑性エラストマーの評価を行った。結果を表1に示す。

【0091】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
ポリマー(A)	100	-	-
ポリマー(B)	-	100	100
金属化合物	1.4	1.4	0
活性剤	4.8	4.8	0
老化防止剤	0.2	0.2	0.2
耐候剤	0.3	0.3	0.3
顔料	1.25	1.25	1.25
MFR(g/10min)	21	14	30
硬度(デュロA)	61	64	61
引張破断強度(MPa)	9.6	10.4	4.5
引張破断伸度(%)	780	650	1130
永久伸び(%)	10	9	15
摩耗容積(cc)	0.048	0.03	0.186
摩耗抵抗指数	40	25	154
耐傷付性試験1	500g以上	500g以上	60g
耐傷付性試験2	1	1	4
比重	0.9	0.9	0.9

【0092】

表1より、実施例1, 2によるオレフィン系熱可塑性エラストマーは、いずれもゴム弾性、柔軟性、成形加工性（流動性）、機械的特性、耐摩耗性及び耐傷付性に優れたものであることが分かる。一方、比較例1によるオレフィン系熱可塑性エラストマーは、金属化合物及び活性剤が添加されていないため、特に引張破断強度が低く、耐摩耗性及び耐傷付性に劣るという問題があることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0093】

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、自動車部品等の各種成形品分野において、金属部品の代替材料、RIMウレタン部品の代替材料、加硫ゴムの代替材料、軟質ポリ塩化ビニルの代替材料等として利用することができる。そして、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法は、上記本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーを効率的に製造することができる。

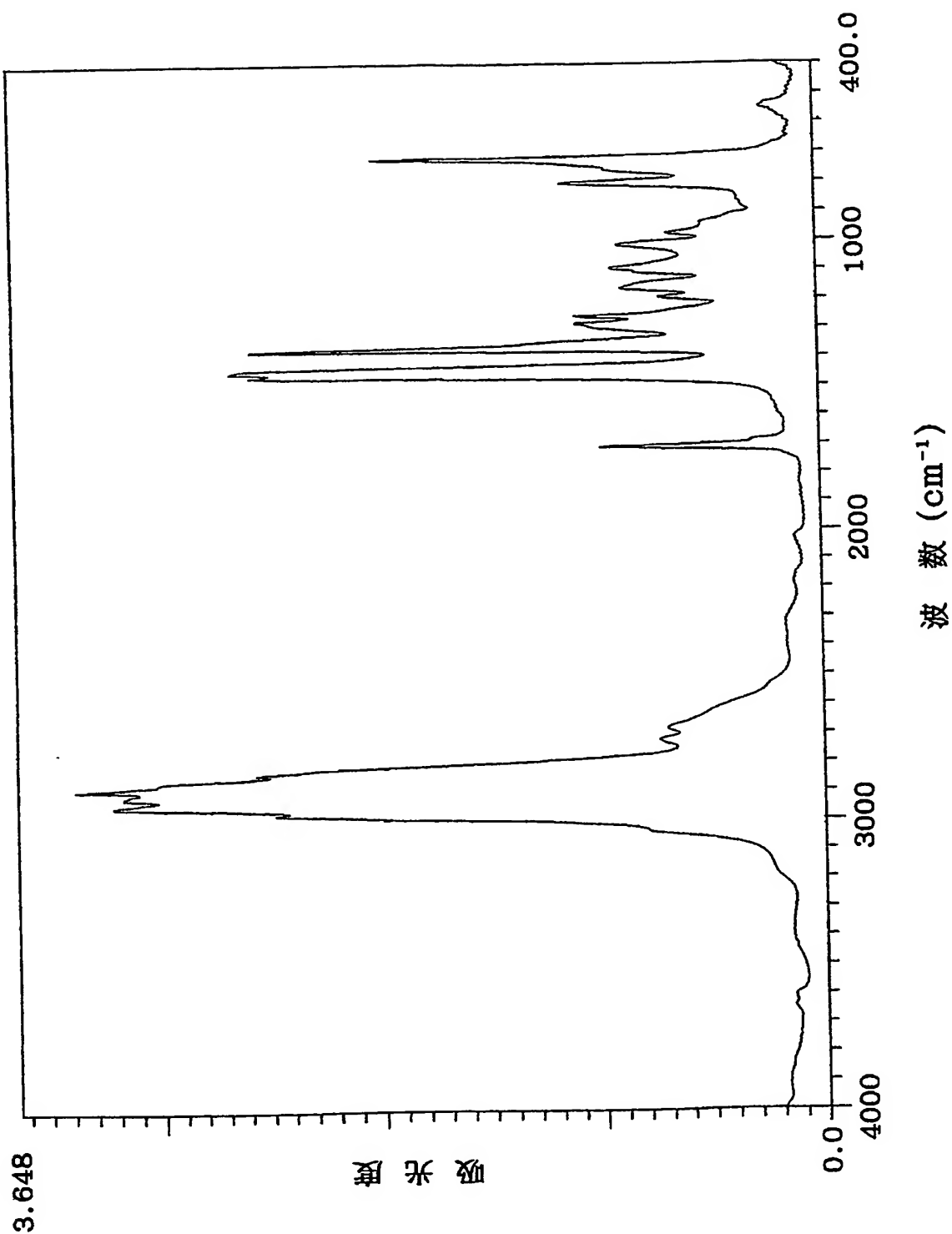
【図面の簡単な説明】

【0094】

【図1】実施例で得られたオレフィン系ランダム共重合体(A)の赤外吸収スペクトルを示す図である。



【書類名】 図面  
【図 1】





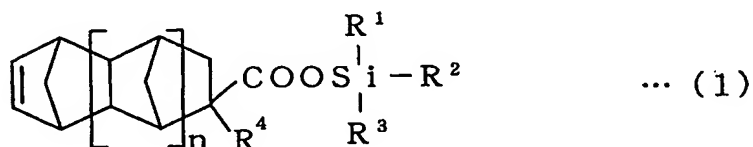
## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 ゴム弾性、柔軟性、機械的物性、耐傷付性、耐摩耗性、成形加工性等に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法、及び当該製造方法により得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーを提供する。

【解決手段】 エチレン、炭素数が3～10の $\alpha$ -オレフィン、及び下記一般式(1)で表される官能性環状化合物を共重合してオレフィン系ランダム共重合体を生成させ、前記オレフィン系ランダム共重合体と金属化合物とを、動的熱処理するオレフィン系熱可塑性エラストマーの製造方法。

## 【化1】



(一般式(1)において、 $n$ は0又は1であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機基を示す。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 2 3 9 3 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 1 7 8 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 9 月 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号

氏 名

J S R 株式会社